

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-104159

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

C23C 8/26

C23C 8/02

(21)Application number : 10-275304

(71)Applicant : CHUGAI RO CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1998

(72)Inventor : OTA HITOSHI  
IKEUCHI TOICHI

## (54) SURFACE HARDENING TREATING METHOD FOR STEEL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To activate the surface of steel by breaking a passive film on the surface of the steel, to maintain the activated state, to form a nitride layer free from unevenness and simultaneously to eliminate the complication of the equipment and the increase of the cost caused by the toxicity and corrosivity of atmospheric gas.

SOLUTION: In a temp. rising stage to a nitriding treating temp. and also in a gaseous nitrogen atmosphere contg. hydrogen sulfide, steel having a passive film is heated, is subjected to sulfurizing treatment, is thereafter held under heating for a prescribed time in a nitriding atmosphere and is subjected to nitriding treatment. The concn. of hydrogen sulfide at the time of sulfurizing treatment is set to 30 to 300 ppm, and, on the other hand, the concn. of oxygen at the time of the sulfurizing treatment and the nitriding treatment is set to  $\leq 150$  ppm.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2971456

[Date of registration] 27.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-104159  
(P2000-104159A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト (参考)
C 2 3 C 8/26		C 2 3 C 8/26	4 K 0 2 8
8/02		8/02	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-275304	(71) 出願人	000211123 中外炉工業株式会社 大阪府大阪市西区京町堀2丁目4番7号
(22) 出願日	平成10年9月29日 (1998.9.29)	(72) 発明者	太田 均 大阪府大阪市西区京町堀2丁目4番7号 中外炉工業株式会社内
		(72) 発明者	池内 統一 大阪府大阪市西区京町堀2丁目4番7号 中外炉工業株式会社内
		(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔 (外2名) Fターム (参考) 4K028 AA02 AB01 AC08

(54) 【発明の名称】 鋼材の表面硬化処理方法

(57) 【要約】

【課題】 鋼材表面の不動態被膜を破壊して表面を活性化し、活性化状態を維持し、ムラのない窒化物層を形成できると同時に、雰囲気ガスの毒性や腐食性に起因する設備の複雑化及び高コスト化を排除すること。

【解決手段】 窒化处理温度への昇温過程で、かつ、硫化水素を含む窒素ガス雰囲気中で不動態被膜を有する鋼材を加熱して硫化処理した後、窒化雰囲気中で所定時間加熱保持して窒化处理する。硫化処理時の硫化水素濃度は30～300 ppmに設定する一方、硫化処理時及び窒化处理時の酸素濃度は150 ppm以下に設定する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化処理温度への昇温過程で、かつ、硫化水素を含む窒素ガス雰囲気中で不動態被膜を有する鋼材を加熱して硫化処理した後、窒化雰囲気中で所定時間加熱保持して窒化処理することを特徴とする鋼材の表面硬化処理方法。

【請求項2】 前記硫化処理を行う窒素ガス雰囲気が酸素濃度150ppm以下で、硫化水素濃度30～300ppmであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記鋼材を350～450℃の温度域で0.5～1時間加熱して硫化処理を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は鋼材の表面硬化処理方法、特に、不動態被膜を有する鋼材、例えば、オーステナイト系ステンレス鋼を含む各種ステンレス鋼等の不動態被膜を有する鋼材に適した表面硬化処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、鋼材表面の耐摩耗性その他の機械的性質を向上させる表面硬化処理法の一形態として、アンモニアガスを含む雰囲気中で加熱して内部に窒化層を形成する窒化処理や軟窒化処理（以下、窒化処理という。）が採用されている。しかしながら、約15%以上のクロムを含むクロム鋼やオーステナイト系ステンレス鋼などの鋼材は、その表面がクロム酸化物層からなる不動態被膜で覆われ、この不動態被膜によって鋼材内部への窒素の侵入が阻害されるため、窒化処理が困難であった。

【0003】 従って、この種の鋼材を窒化処理する場合、鋼材表面の不動態被膜を除去することが必要である。これを達成する伝統的方法として、窒化に先立って鋼材を酸洗いする方法がある。しかしながら、酸洗い法では、鋼材の種類によっては効果があるが、酸洗い後の表面状態を維持するのが困難であり、また、オーステナイト系ステンレス鋼などに適用した場合、不動態被膜が再生されてしまうため十分な効果が得られないという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記問題を解決する手段としては、例えば、特公平8-9766号公報により窒化に先立って鋼材を弗素化合物又は弗素ガスを含む雰囲気中で加熱保持して表面層に弗化物を形成させる窒化方法が提案されている。

【0005】 前記方法は、鋼材表面の不動態被膜を弗化物膜に変質させ、その後の窒化処理時に前記弗化物膜を分解させて窒化を行うため、良好な窒化処理を行うことができる利点はあるが、弗化処理に使用するフッ素ガス及びフッ化窒素ガスの許容濃度が、それぞれ1ppm、3p

pmと極めて毒性が高く、腐食性も極めて高いため設備上種々の制約を受け、設備自体が極めて複雑で高価となる問題がある。しかも、不動態被膜を破壊しても、窒化処理温度（通常、500～600℃）における窒化雰囲気は、鋼材成分のクロム、珪素、マンガン、アルミニウム等に対しては酸化性であるため、窒化処理中に不動態被膜が再形成され、以後の窒素の侵入が阻害されるなど、安定した窒化処理が困難であることが明らかとなった。

【0006】 従って、本発明は、鋼材表面の不動態被膜を破壊して表面を活性化し、その状態を維持してムラのない窒化物を形成することができると同時に、雰囲気ガスの毒性や腐食性に起因する設備の複雑化及び高コスト化を排除できるようにすることを課題とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前記課題を解決するための手段として、窒化処理温度への昇温過程で、かつ、硫化水素を含む窒素ガス雰囲気中で不動態被膜を有する鋼材を加熱して硫化処理した後、窒化雰囲気中で所定時間加熱保持して窒化処理するようにしたものである。

【0008】 好ましい実施態様においては、前記硫化処理は、酸素濃度が150ppm以下で、硫化水素濃度が30～300ppmである窒素ガス雰囲気で行われる。また、前記硫化処理は、通常、常温から窒化処理温度（通常、500～600℃）に達するまで1～2時間かけて行われるが、鋼材が350～450℃の温度に0.5～1時間維持されるように行うのが好ましい。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明に係る鋼材の表面硬化処理方法は、バッチ式窒化炉や連続式窒化炉など任意の形態でも実施できるが、ここでは図1に示す二室型窒化炉を用いて実施する場合を例に挙げて説明する。

【0010】 図示の二室型窒化炉は、装入室1と加熱室2とからなり、両室は中間ドア3を介して接続され、装入室1の一端側には装入ドア4が配設されている。前記加熱室2は、ガス供給ライン5a及びバルブ6a、6b、6cを介して窒素供給源7、アンモニア供給源8及び硫化水素供給源9に接続されると共に、排気系ライン10aを介して真空排気系及び排ガス処理系に接続されている。他方、装入室1は、ガス供給ライン5b及びバルブ6a'を介して窒素供給源7に接続される一方、排気系ライン10bを介して真空排気系及び排ガス処理系に接続されている。なお、加熱室2はその内部を加熱する加熱手段が配設されている一方、装入室1と同様に被処理材を移行させる移送コンベアが配設されているが、これらは公知のものと同じ構成である。

【0011】 前記二室型窒化炉を用いて被処理材（例えば、不動態被膜を有する鋼材）を窒化処理する場合、まず、被処理材を装入室1に装入し、排気系ライン10

a, 10 b を介して装入室 1 及び加熱室 2 内をそれぞれ真空排気した後、ガス供給ライン 5 a, 5 b より窒素ガスを供給し、装入室 1 及び加熱室 2 内の雰囲気酸素濃度 150 ppm 以下の窒素ガス雰囲気に調整すると共に、加熱手段で加熱室 2 内を昇温させて 350~450℃ の範囲内の所定温度に維持する。この状態で被処理材を加熱室 2 へ移行させると共に、バルブ 6 b を開いて硫化水素供給源 9 から加熱室 2 内へ硫化水素の供給を開始し、当該雰囲気中の硫化水素濃度が 30~300 ppm となるように継続的に供給しながら前記範囲内の温度で所定時間維持して硫化処理と被処理材の昇温を行う。その後、雰囲気温度を窒化処理温度まで上昇させる。

【0012】前記昇温時、効果的には鋼材の表面温度が 350℃ 以上であると、雰囲気中の硫化水素が鋼材表面の酸化物と、式 1 :

【化 1】 $\text{Me}_x\text{O}_y + y\text{H}_2\text{S} = \text{Me}_x\text{S}_y + y\text{H}_2\text{O}$   
(式中、Me は金属を表す。) で表される反応を生じて鋼材表面の酸化物が硫化物に変わる。

【0013】前記式 1 の反応は正逆両方向に進行する反応であって、反応系の温度が 450℃ 前後までは平衡位置が右側に偏り鋼材表面の酸化物が容易に硫化物となる。しかしながら、反応系の温度上昇と共に反応の平衡がずれ、500℃ を越えると式 1 の平衡状態が左側に偏るようになり窒化処理温度領域では硫化水素が存在していても硫化物が十分に生成されないのみならず、雰囲気中の酸素の存在により鋼材表面に生成した硫化物が酸化物に戻るようになる。この現象は昇温時の雰囲気中の酸素濃度が高いほど著しい。これを防止するため、本発明においては、昇温時の雰囲気中の酸素濃度を一定値以下に抑制し、反応系の平衡位置が右側に偏り、かつ、反応速度的に有利な 350~450℃ の範囲内の温度で十分に鋼材表面に硫化物を生成させるようにしている。

【0014】窒化処理温度への昇温が完了した時点で、バルブ 6 c を開いてアンモニア源からアンモニアガスの供給を開始して加熱室 2 内の雰囲気を窒素とアンモニアからなる窒化雰囲気に置換すると共に、当該雰囲気中の硫化水素濃度が 30~300 ppm となるように硫化水素を継続的に供給しながら所定時間加熱維持して窒化処理を行う。

【0015】この窒化処理過程では、窒化雰囲気中のアンモニアの一部が分解して水素を発生し、この発生した水素の作用により昇温時に鋼材表面に生成した硫化物が、式 2 :

【化 2】 $\text{Me}_x\text{S}_y + y\text{H}_2 = x\text{Me} + y\text{H}_2\text{S}$   
で表される反応により活性な金属に還元されて鋼材表面の不動態被膜(酸化物)が破壊されると同時に、アンモニアの分解により生ずる発生期窒素の材料への侵入が容易となり、窒化物を形成しながら鋼材表面から内部へ順次拡散していく。この場合、硫黄は原子径が大きいので鋼材表層の 2~10 μm に硫化物を形成しているが、窒

素は原子径が小さいため鋼材内部の比較的深い部分まで侵入して窒化物を形成する。

【0016】また、窒化処理中においても、式 1 の硫化水素による酸化物の硫化及び式 2 による水素による硫化物の還元が起こる。しかしながら、窒化雰囲気中の酸素濃度が高い場合、還元された金属、即ち、還元金属は、式 3 :

【化 3】 $(\text{Me})_x + (1/2\text{O}_2)_y = (\text{Me})_x\text{O}_y$

で表される反応によって再酸化されて不動態被膜が再生され、以後の窒化が阻害される。この還元金属の再酸化の問題は、雰囲気中の酸素濃度に応じて硫化水素濃度を高くすることによって解決し得るが、硫化水素濃度の増大によって高濃度の硫化物層が鋼材表面に形成され、かえって窒化が阻害される。このような問題を防止するため、本発明においては、酸素濃度を 150 ppm 以下に維持し、高濃度の硫化物が鋼材表面に形成されるのを防止している。

【0017】更に、窒化雰囲気中でも酸化物の硫化と硫化物の還元を持続させるためには、昇温時だけでなく窒化処理時にも適正量の硫化水素が存在する必要がある。従って、窒化処理サイクル全体を通じて窒化雰囲気中の硫化水素濃度が 30~300 ppm となるように硫化水素を添加するのが望ましい。しかしながら、昇温時に鋼材表面が十分に硫化されていれば、窒化処理時に鋼材や治具及び炉材表面に形成されている硫化物が窒化雰囲気中の水素と反応して硫化水素を生成して窒化雰囲気中の硫化水素濃度が 30~300 ppm となるため、窒化処理時に硫化水素を添加しなくても窒化を行うことができる。昇温時に十分な硫化物を形成させるためには、昇温時の硫化処理を 350~450℃、好ましくは、350~400℃ で 0.5~1 時間行うのが好適である。

【0018】前記硫化処理時及び窒化処理時の硫化水素濃度は、30~300 ppm に設定されるが、これは硫化水素濃度が 30 ppm 未満では、鋼材表面に均一な硫化物が形成されず、また、硫化水素濃度が 300 ppm を越えると、鋼材表面に高濃度の硫化物が形成され、表面が黒色化し剥離し易くなると共に、鋼材内部への窒素の侵入が阻害され窒化処理が困難となるからである。

【0019】このようにして硫化処理及び窒化処理を行った後、バルブ 6 b, 6 c を閉じて硫化水素及びアンモニアの供給を停止し、次いで、中間ドア 3 を開いて被処理材を加熱室 2 から装入室 1 に移行させる。なお、装入室 1 への移行は、加熱室 2 を真空排気した後、窒素雰囲気に復圧してから行うようにしてよい。その後、中間ドア 3 を閉じて装入室 1 の窒素ガス雰囲気でガス冷却することにより被処理材の窒化処理が終わる。

【0020】なお、前記説明では、窒化処理の窒素供給源としてアンモニアと窒素ガスとの混合ガスを採用した場合を例に挙げたが、必ずしもアンモニアと窒素ガスとの混合ガスに限定されるものではなく、アンモニア単体

或いはアンモニアと吸熱型ガスとの混合ガスからなるガス雰囲気を使用しても良い。

【0021】以下、本発明の実施例について説明する。

【0022】

【実施例1】図1に示す二室型窒化炉を用い、被処理材を装入室1に装入し、装入室1及び加熱室2内の雰囲気酸素濃度が約50ppmの窒素ガス雰囲気に調整すると共に、前記加熱室2内を約400℃に維持する。この状態で、被処理材を加熱室2へ移行させると共に、加熱室2内への硫化水素の供給を開始して当該雰囲気中の硫化水素濃度が100ppmとなるように硫化水素を継続的に供給しながら約350℃で30分間維持して硫化処理する。その後、約30分かけて窒化処理温度(約570℃)まで昇温する。この昇温が完了した時点で加熱室2内の雰囲気をアンモニアガスからなる窒化雰囲気に置換すると共に、当該雰囲気中の硫化水素濃度が130ppmになるように硫化水素を継続的に供給しながら3.5時間加熱保持して窒化処理する。なお、この窒化処理時においても、酸素濃度は約50ppmに維持される。前記時間経過後、被処理材を装入室1に移行させ、窒素ガス雰囲気中でガス冷却して試料を得た。なお、被処理材としては、SUS304製パイプ(100mmφ×3mmφ×100mm)並びにSUS304、SUS410、S45C製\*

\*の丸棒(直径30mmφ×100mm)を使用した。

【0023】

【実施例2】実施例1において、硫化処理時及び窒化処理時における雰囲気中の酸素濃度をそれぞれ150ppmに変更した以外は実施例1と同様にして硫化処理及び窒化処理を行い、試料を得た。

【0024】

【比較例1】実施例1において、硫化処理時及び窒化処理時における雰囲気中の酸素濃度をそれぞれ260ppmに変更した以外は実施例1と同様にして硫化処理及び窒化処理を行い、試料を得た。

【0025】

【比較例2】実施例1において、硫化処理時及び窒化処理時における雰囲気中の酸素濃度をそれぞれ750ppmに変更した以外は実施例1と同様にして硫化処理及び窒化処理を行い、試料を得た。

【0026】実施例1及び2並びに比較例1及び2で得た各試料について窒化物層の厚さを測定した。その結果を表1に示す。表中、研磨面とはパイプの表面を研磨加工した面、圧延面とは圧延のままの丸棒の表面を、切断面とは丸棒を切断加工した面をそれぞれ意味する。

【0027】

【表1】

試料	酸素濃度(ppm)	SUS304		SUS410		S45C
		研磨面(μm)	圧延面(μm)	圧延面(μm)	切断面(μm)	切断面(μm)
実施例1	50	65~68	65~68	75	80~85	40~45
実施例2	150	40~40	50~60	55~65	75~85	30~40
比較例1	260	0~50	0	0	75~85	35~45
比較例2	750	0	30~40	0	0~65	30~40

【0028】表1に示す結果から、硫化水素濃度及び硫化処理温度が所定条件下では、硫化処理時及び窒化処理時の各雰囲気中の酸素濃度が窒化物層を形成する上での要因となることが解る。即ち、酸素濃度が150ppm以下ではステンレス鋼(SUS304及びSUS410)からなる鋼材を窒化することができるが、比較例1及び比較例2に示すように、酸素濃度が150ppmを超える場合にはステンレス鋼からなる鋼材を窒化することができない。なお、前記窒化物層の表層には数ミクロンの硫化物層が認められた。

【0029】

【実施例3】実施例1において、硫化処理時及び窒化処理時の酸素濃度をそれぞれ100ppmとし、硫化処理時の維持温度を450℃にした以外は、実施例1と同様にして硫化処理及び窒化処理を行い、試料を得た。

【0030】

【比較例3】実施例1において、硫化処理時及び窒化処理時の酸素濃度をそれぞれ100ppmとし、硫化処理時の維持温度を500℃にした以外は、実施例1と同様にして硫化処理及び窒化処理を行い、試料を得た。

【0031】

【比較例4】実施例1において、硫化処理時及び窒化処理時の酸素濃度をそれぞれ100ppmとし、硫化処理時の維持温度を550℃にした以外は、実施例1と同様にして硫化処理及び窒化処理を行い、試料を得た。

【0032】得られた各試料について表面状態を観察する一方、窒化物層の厚さを測定した。その結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

試料	全昇温 時間 (分)	SUS304		SUS410		S45C
		研磨面 ( $\mu\text{m}$ )	圧延面 ( $\mu\text{m}$ )	圧延面 ( $\mu\text{m}$ )	切断面 ( $\mu\text{m}$ )	切断面 ( $\mu\text{m}$ )
実施例3	60	65~68	65~68	75	80~85	40~45
比較例3	40	0~60	50~65	70	70	—
比較例4	30	15~40	40~45	40~45	70	—

【0034】表2に示す結果から、硫化水素濃度及び酸素濃度が所定条件下では、硫化処理温度が窒化物層を形成する上での要因となることが解る。即ち、硫化処理温度が350~450℃の範囲内では、ほぼ均一な窒化物層を形成することができるが、比較例3及び比較例4に示すように、硫化処理温度が450℃を越える場合には不均一な窒化物層が形成される。

【0035】

【実施例4】酸素濃度が50ppmの窒素ガス雰囲気中で硫化水素を当該窒素ガス雰囲気中の硫化水素濃度が130ppmとなるように添加しながら約350℃で30分間維持して硫化処理を行った後、酸素濃度が50ppmで、かつ、窒素ガス(40体積%)とアンモニアガス(60\*

\*体積%)からなる窒化雰囲気中に硫化水素を当該窒化雰囲気中の硫化水素濃度が130ppmとなるように添加しながら窒化処理温度(約570℃)に3.5時間加熱維持して窒化処理し、その後、窒素ガス雰囲気中でガス冷却し、試料を得た。

【0036】

【実施例5】実施例4において、窒化処理時に硫化水素を添加しない以外は、実施例4と同様に硫化処理及び窒化処理を行い、試料を得た。

【0037】得られた試料について窒化物層の厚さを測定した。その結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

試料 番号	窒化時の H <sub>2</sub> S添加 量(ppm)	SUS304		SUS410		S45C
		研磨面 ( $\mu\text{m}$ )	圧延面 ( $\mu\text{m}$ )	圧延面 ( $\mu\text{m}$ )	切断面 ( $\mu\text{m}$ )	切断面 ( $\mu\text{m}$ )
実施例4	130	65~68	65~68	75	80~85	40~45
実施例5	0	70~75	40~60	90	100	45~50

【0039】表3に示す結果から、窒化処理時に硫化水素を窒化雰囲気中に添加しなくても、硫化処理及び窒化処理のサイクル全体を通じて硫化水素を添加した実施例4のものとはほぼ同等の結果が得られることが解る。なお、窒化処理時の排ガスからは硫化水素が検出されたが、これは昇温時に形成された硫化物がアンモニアの分解により生じた水素と反応して生成されたものと考えられる。

【0040】

【実施例6】実施例4において、硫化処理時及び窒化処理時における雰囲気中の硫化水素濃度を300ppmに変更した以外は、実施例4と同様にして硫化処理及び窒化処理を行い、試料を得た。

【0041】

※ 【表4】

試料 番号	SUS304		SUS410		S45C
	圧延面 ( $\mu\text{m}$ )	切断面 ( $\mu\text{m}$ )	圧延面 ( $\mu\text{m}$ )	切断面 ( $\mu\text{m}$ )	切断面 ( $\mu\text{m}$ )
実施例6	20~28	15~35	30~80	85	25~28
比較例5	4	6	-	0~70	-
比較例6	0~2	0	0	0~10	-

※ 【比較例5】実施例4において、窒化処理温度への昇温時に硫化水素が存在しない窒素ガスを用いた以外は、実施例4と同様にして窒化処理を行い、試料を得た。

【0042】

【比較例6】実施例4において、窒化処理温度への昇温時に硫化水素が存在しない窒素ガス雰囲気を用いる一方、窒化処理時に硫化水素が存在しないアンモニアガス雰囲気を用いた以外は、実施例4と同様にして窒化処理を行い、試料を得た。

【0043】実施例6、比較例5及び比較例6でそれぞれ得られた各試料について窒化物層の厚さを測定した。その結果を表4に示す。

【0044】

【0045】表4に示す結果から、窒化処理温度への昇温時に硫化水素が存在しない比較例5並びに昇温時及び窒化処理時に硫化水素が存在しない比較例6の試料では、殆ど窒化物層が形成されていないことが判る。

【0046】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、従来法では窒化し難いオーステナイト系ステンレス鋼などの鋼材の不動態被膜を確実に破壊して表面を活性化し、均一な窒化物層を形成することができる。また、鋼種を問わず、低合金鋼の機械加工時の焼き付きなどに起因する窒化ムラを防止できる。また、鋼材表面の不動態被膜を除去するのに使用する硫化水素は、許容濃度が10ppmとフッ化窒素の許容濃度3ppmやフッ素の許容濃度1ppmに比べて高いため、設備上の制約が緩和され、設備を単純化することができる。さらに、窒化処理温度程度の温度域で比較すると、炉材の耐食性もフッ素系ガスよりも硫化水素の方が極めて有利となり製造コ\*

\* ストを低減することができる、など優れた効果が得られる。

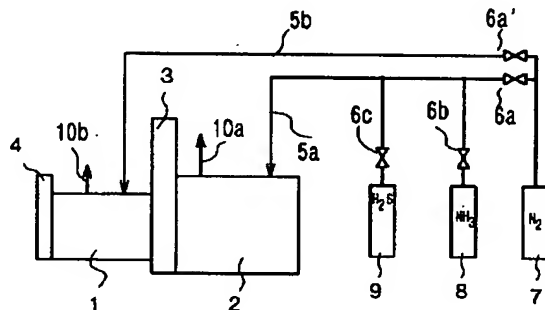
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法の実施に使用する窒化処理装置の一例を示す説明図。

【符号の説明】

- 1…装入室
- 2…加熱室
- 3…中間ドア
- 4…装入ドア
- 5…ガス供給ライン
- 6a、6b、6c、6a'…バルブ
- 7…窒素供給源
- 8…アンモニア供給源
- 9…硫化水素供給源
- 10a、10b…排気系ライン

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成11年7月14日(1999. 7. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化処理温度への昇温過程時に、酸素濃度150ppm以下で、かつ、硫化水素濃度30～300ppmを含む窒素ガス雰囲気中で不動態被膜を有する鋼材を350～450℃の温度域で加熱して硫化処理した後、窒化雰囲気中で所定時間加熱保持して窒化処理することを特徴とする鋼材の表面硬化処理方法。

【請求項2】 前記鋼材を350～450℃の温度域で0.5～1時間加熱して硫化処理を行うことを特徴とす

る請求項1に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するための手段として、窒化処理温度への昇温過程時に、酸素濃度150ppm以下で、かつ、硫化水素濃度30～300ppmを含む窒素ガス雰囲気中で不動態被膜を有する鋼材を350～450℃の温度域で加熱して硫化処理した後、窒化雰囲気中で所定時間加熱保持して窒化処理するようにしたものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】好ましい実施態様においては、前記硫化処理は、酸素濃度が150ppm以下、硫化水素濃度が30～300ppmである窒素ガス雰囲気中、通常、常温から窒化処理温度（通常、500～600℃）に達するまで1～2時間かけて行われるが、鋼材が350～450℃の温度に0.5～1時間維持されるように行われる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】前記二室型窒化炉を用いて被処理材（例えば、不動態被膜を有する鋼材）を窒化処理する場合、まず、被処理材を装入室1に装入し、排気系ライン10a、10bを介して装入室1及び加熱室2内をそれぞれ真空排気した後、ガス供給ライン5a、5bより窒素ガスを供給し、装入室1及び加熱室2内の雰囲気を酸素濃度150ppm以下の窒素ガス雰囲気に調整すると共に、加熱手段で加熱室2内を昇温させて350～450℃の範囲内の所定温度に維持する。この状態で被処理材を加熱室2へ移行させると共に、バルブ6cを開いて硫化水素供給源9から加熱室2内へ硫化水素の供給を開始し、当該雰囲気中の硫化水素濃度が30～300ppmとなるように継続的に供給しながら前記範囲内の温度で所定時間維持して硫化処理と被処理材の昇温を行う。その後、雰囲気温度を窒化処理温度まで上昇させる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】窒化処理温度への昇温が完了した時点で、バルブ6bを開いてアンモニア源からアンモニアガスの供給を開始して加熱室2内の雰囲気を窒素とアンモニアからなる窒化雰囲気に置換すると共に、当該雰囲気中の\*

\*硫化水素濃度が30～300ppmとなるように硫化水素を継続的に供給しながら所定時間加熱維持して窒化処理を行う。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【実施例1】図1に示す二室型窒化炉を用い、被処理材を装入室1に装入し、装入室1及び加熱室2内の雰囲気を酸素濃度が約50ppmの窒素ガス雰囲気に調整すると共に、前記加熱室2内を約400℃に維持する。この状態で、被処理材を加熱室2へ移行させると共に、加熱室2内への硫化水素の供給を開始して当該雰囲気中の硫化水素濃度が100ppmとなるように硫化水素を継続的に供給しながら約350℃で30分間維持して硫化処理する。その後、約30分かけて窒化処理温度（約570℃）まで昇温する。この昇温が完了した時点で加熱室2内の雰囲気をアンモニアガスからなる窒化雰囲気に置換すると共に、当該雰囲気中の硫化水素濃度が130ppmとなるように硫化水素を継続的に供給しながら3.5時間加熱保持して窒化処理する。なお、この窒化処理時においても、酸素濃度は約50ppmに維持される。前記時間経過後、被処理材を装入室1に移行させ、窒素ガス雰囲気中でガス冷却して試料を得た。なお、被処理材としては、SUS304製パイプ（100mmφ×3mmφ×100mm）並びにSUS304、SUS410製の丸棒（直径30mmφ×100mm）を使用した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【表1】

試料	酸素濃度 (ppm)	SUS304		SUS410	
		研磨面 (μm)	圧延面 (μm)	圧延面 (μm)	切断面 (μm)
実施例1	50	65～68	65～68	75	80～85
実施例2	150	40～60	50～60	55～65	75～85
比較例1	280	0～50	0	0	75～85
比較例2	750	0	30～40	0	0～65

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更



【補正内容】  
【0033】

\*【表2】

\*

試料	全昇温 時間 (分)	SUS304		SUS410	
		研磨面	圧延面	圧延面	切断面
		( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )
実施例3	60	65~68	65~68	75	80~85
比較例3	40	0~60	50~65	70	70
比較例4	30	15~40	40~45	40~45	70

【手続補正9】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0038  
【補正方法】変更

※【補正内容】

【0038】

【表3】

※

試料 番号	酸素 濃度 (ppm)	SUS304		SUS410	
		研磨面	圧延面	圧延面	切断面
		( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )
実施例4	130	65~68	65~68	75	80~85
実施例5	0	70~75	40~60	90	100

【手続補正10】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0044  
【補正方法】変更

★【補正内容】

【0044】

【表4】

★

試料 番号	SUS304		SUS410	
	圧延面	切断面	圧延面	切断面
	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )
実施例6	20~28	15~35	30~80	85
比較例5	4	6	-	0~70
比較例6	0~2	0	0	0~10